



TOWN GAS MANUFACTURE

Statement

[Town gas](#) was developed from coal in the 19th century to provide a piped gaseous fuel, before natural gas pipelines took over later in the 20th century. To a first approximation, coal gas manufacturing can be modelled by $C+H_2O=CO+H_2$. Find:

- The standard enthalpy and entropy of that reaction, explaining their signs.
- Compare the heating value of the obtained town gas, with that of carbon, indicating whether it is higher or lower, and explaining this result.
- Indicate whether it is convenient to work at high pressure or at high temperature
- Temperature at which the Gibbs function of that reaction at 100 kPa would be cancelled.

En el siglo XIX se desarrolló el gas de alumbrado o 'gas ciudad' obtenido por destilación seca de la hulla, y que fue el primer tipo de distribución canalizada de combustible (sustituido por el gas natural a finales del siglo XX). Considérese el siguiente modelo simplificado para generar gas ciudad: $C+H_2O=CO+H_2$. Se pide:

- Calcular la entalpía y entropía estándares de la reacción, interpretando el signo obtenido.
- Comparar el poder calorífico del gas ciudad así obtenido, con el del carbono, indicando si es mayor o menor, y explicando este resultado.
- Indicar si conviene trabajar a alta presión o a alta temperatura.
- Calcular la temperatura a la que se anularía la función de Gibbs de la reacción a 100 kPa.

Solución.

- Calcular la entalpía y entropía estándares de la reacción, interpretando el signo obtenido.

La reacción es $C+H_2O=CO+H_2$. De la [tabla de datos termoquímicos](#):

Substance	Formula (state)	h_f [kJ/mol]	g_f [kJ/mol]	s [J/(mol K)]
Carbon (graphite)	C(s)	0	0	5.74
Water (ideal vapour state)	H ₂ O(g)	-241.82	-228.59	188.72
Water	H ₂ O(l)	-285.83	-237.18	69.95
Carbon monoxide	CO(g)	-110.53	-137.15	197.6
Carbon dioxide	CO ₂ (g)	-393.52	-394.38	213.67
Hydrogen	H ₂ (g)	0	0	130.57

podemos obtener la entalpía estándar de la reacción (a 25 °C y 100 kPa el agua es líquida):

$$h_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,CO}^\oplus + h_{f,H_2}^\oplus - h_{f,C}^\oplus - h_{f,H_2O}^\oplus = (-110,5) + 0 - 0 - (-285,8) = \mathbf{175 \text{ kJ/mol}}$$

Al ser el signo positivo, indica que la reacción es endotérmica (hay que dar calor).

La entropía estándar de la reacción es:

$$s_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i s_i^\oplus = s_{\text{CO}}^\oplus + s_{\text{H}_2}^\oplus - s_{\text{C}}^\oplus - s_{\text{H}_2\text{O}}^\oplus = 197,6 + 130,6 - 5,74 - (70) = \mathbf{252 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}}$$

El signo positivo indica que la entropía aumenta, como era de esperar porque un mol sólido más un mol líquido (a 25 °C y 100 kPa) pasan a formar dos moles gaseosos (la entropía aumenta con la temperatura).

b) Comparar el poder calorífico del gas ciudad así obtenido, con el del carbono, indicando si es mayor o menor, y explicando este resultado.

El poder calorífico del gas ciudad (GC) es su entalpía de combustión estándar cambiada de signo. Como no influye la presencia del N₂ del aire, consideramos la reacción $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, y el PCS será:

$$h_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,\text{CO}_2}^\oplus + h_{f,\text{H}_2\text{O}}^\oplus - h_{f,\text{CO}}^\oplus - h_{f,\text{H}_2}^\oplus - h_{f,\text{O}_2}^\oplus = (-393,5) + (-285,8) - (-110,5) - 0 - 0 = -569 \text{ kJ/mol}$$

Pero ese es el PCS de esa reacción, en la que aparecen dos moles de productos, así que el PCS por mol de gas ciudad será $\text{PCS}_{\text{GC}} = 569/2 = \mathbf{284 \text{ kJ/mol}}$.

El poder calorífico del carbono ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$) es $\text{PC} = -h_{f,\text{CO}_2}^\oplus = 393,5 \text{ kJ/mol}$, así que, por mol de combustible el carbono da más calor (393,5 kJ/mol frente a 284 kJ/mol de GC). Por kg de combustible, el carbono da $393,5/0,012 = 32,8 \text{ MJ/kg}$ y el gas ciudad da $569/(0,028+0,002) = 19 \text{ MJ/kg}$. Pero por kilogramo de carbono usado, el PCS del gas ciudad sería $(19 \text{ MJ/kg}) \cdot (0,030 \text{ kg/mol}) / (0,012 \text{ kg/mol}) = 47,5 \text{ MJ/kg}$, superior a los 33 MJ/kg del carbono original porque en la producción del gas ciudad se han añadido los 14,5 MJ/kg de la diferencia: $(175 \text{ kJ/mol}) / (0,012 \text{ kg/mol}) = 14,5 \text{ MJ/kg}$.

c) Indicar si conviene trabajar a alta presión o a alta temperatura.

Al ser una reacción endotérmica, conviene trabajar a alta temperatura (la reacción avanzará más, $d\xi/dT > 0$), según enseñaba el Principio de Le Châtelier sobre la estabilidad de los sistemas reactivos.

Al generarse más gases (a alta temperatura el agua será vapor, pero por cada mol de gas de entrada (vapor) saldrán dos moles de gas (uno de CO y otro de H₂), conviene trabajar a baja presión (ya que $d\xi/dp < 0$).

d) Calcular la temperatura a la que se anularía la función de Gibbs de la reacción a 100 kPa.

La función de Gibbs de la reacción de formación $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ en condiciones estándar es

$$g_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i g_{f,i}^\oplus = g_{f,\text{CO}}^\oplus + g_{f,\text{H}_2}^\oplus - g_{f,\text{C}}^\oplus - g_{f,\text{H}_2\text{O}}^\oplus = (-137,2) + 0 - 0 - (-237,2) = 100 \text{ kJ/mol}$$

Al ser el signo positivo, indica que no es una reacción espontánea sino que hay que añadir exergía para que ocurra.

Para saber cuándo es $g_r(T,p) = 0$ podemos usar una aproximación lineal a $g_r = h_r - T s_r$, i.e. a $p = \text{cte}$ será casi:

$$g_r \approx h_r^\oplus - T s_r^\oplus = 175 \cdot 103 - T \cdot 252 \quad (\text{con } T \text{ en [K]})$$

que se anula para $T=694$ K, pero como a tan alta temperatura el agua estaría en fase gaseosa, hay que recalcular:

$$h_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i h_{f,i}^\oplus = h_{f,\text{CO}}^\oplus + h_{f,\text{H}_2}^\oplus - h_{f,\text{C}}^\oplus - h_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{v})}^\oplus = (-110,5) + 0 - 0 - (-241,8) = 131 \text{ kJ/mol}$$

y

$$s_r^\oplus = \sum_{i=1}^C \nu_i s_i^\oplus = s_{\text{CO}}^\oplus + s_{\text{H}_2}^\oplus - s_{\text{C}}^\oplus - s_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})}^\oplus = 197,6 + 130,6 - 5,74 - (188,7) = 134 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

y ahora $g_r \approx h_r^\oplus - Ts_r^\oplus$ se anula para $T=131 \cdot 10^3 / 134 = \mathbf{980 \text{ K}}$.

[Back](#)